

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-116781
(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int. CI. C25D 5/26

(21)Application number : 03-030206 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
(22)Date of filing : 25.02.1991 (72)Inventor : TANIMURA KOJI
YAMAZAKI FUMIO
SHINDO YOSHIO

(54) PRODUCTION OF ZN-NI ALLOY ELECTROPLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN WORKABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance and press workability of a steel by plating it at prescribed current in a Zn-Ni alloy plating bath contg. a trace of Sb and controlling the shape of the crystals of the plating.

CONSTITUTION: A Zn-Ni alloy plating soln. contg. 0.5 to 5ppm Sb is prepd., e.g. by adding antimony oxide to an acidic soln. contg. sulfuric acid. In this plating soln., the steel sheet is electroplated at 10 to 150A/dm² current density to obtain rice-granular plating crystals, e.g. having 1 to 3 μ m minor aixs and 2 to 5 μ m major axis. The Zn-Ni alloy plating constituted of the same crystals is good in the retentibity of lubricating oil at the time of press working and is excellent in press workability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2073149

[Date of registration] 25.07.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

08.11.2001

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-116781

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 5 D 5/26

識別記号

G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-30206

(22) 出願日 平成3年(1991)2月25日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 谷村 宏治

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(72) 発明者 山崎 文男

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(72) 発明者 新藤 芳雄

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 加工性に優れた Zn-Ni 系合金電気めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は Zn-Ni 系合金めっきの結晶形態をコントロールすることにより、加工性に優れた自動車、家電用途に好適な Zn-Ni 系合金めっき鋼板の製造方法を提供するものである。

【構成】 Zn-Ni 系合金電気めっき鋼板の製造に際して、Zn-Ni 系合金めっき浴中に Sb を 0.5~5 ppm 含有させて、電流密度 10~150 A/dm² で鋼板に電気めっきを行なうことを特徴とする加工性に優れた Zn-Ni 系合金電気めっき鋼板の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造に際して、Zn-Ni系合金めっき浴中にSbを0.5～5ppm含有させて、電流密度10～150A/dm²で鋼板に電気めっきを行なうことを特徴とする加工性に優れたZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた加工性を有し、自動車や家電用として好適なZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】冷延鋼板の耐食性や塗装後耐食性を向上させ、加工性を損なわずに量産できる表面処理鋼板として電気亜鉛めっき鋼板が汎用されていることは周知である。近年では寒冷地帯における冬期の道路凍結防止用の散布岩塩に対する自動車の防錆対策として亜鉛めっき鋼板の使用が試みられ、苛酷な腐食環境での高度な耐食性が要求されている。亜鉛めっき鋼板の耐食性の向上要求に対しては、亜鉛のめっき量（付着量）の増加という手段があるが、これは溶接性や加工性の点で問題が多い。そこで亜鉛自身の溶解を抑制し亜鉛めっきの寿命を延ばす方法として、多くの合金めっきが提案されている。これらの多くはFe、Co、Niといった鉄族金属を合金成分として含有するZn系合金めっきである。

【0003】この内、Zn-Ni系合金めっき鋼板は、特に未塗装耐食性に優れ、塗装後性能や加工性、溶接性も良好なことから、自動車用防錆鋼板を始めとして広く使用されている。しかしながら、要求品質の全てを十分に満たすものではないことから、例えば特開平2-70089号公報では化成処理性に優れたZn系合金めっきの製造方法、特開平2-70091号公報では耐衝撃密着性に優れたZn-Ni合金めっき鋼板など、特定の性能を向上させるための種々の技術が開示されている。最近の動向として、自動車、家電用途を中心に高度のプレス加工性が要求されつつあり、より加工性に優れたZn-Ni系合金めっき鋼板が望まれている。これに対しては、鋼板材質による対応はもとより高度のプレス加工に耐えうる潤滑油の検討も行なわれているが、Zn-Ni系合金めっきそのものの加工性を向上させようものではないため、本質的な解決には到っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】Zn-Ni系合金めっき鋼板に対する高度のプレス加工性要求を満たすためには、鋼板材質やプレス加工性に使用する潤滑油の検討だけでなく、Zn-Ni系合金めっきそのものにプレス加工性の向上機能を付与する必要がある。Zn-Ni系合金めっきは、Zn-Niの合金相である γ 相が形成されるNi含有率において高度の耐食性を発揮することは公知である。しかし、高耐食性が発現されるNi含有率範

2

囲におけるめっきの結晶形態は緻密で粗度が小さく、プレス加工時の潤滑油保持力が乏しいため、プレス加工に適したものではない。そこで、本発明者らは、Zn-Ni系合金めっきの結晶を潤滑油保持力の高い形態にコントロールすることができれば、プレス加工性は向上すると推定し、結晶形態の制御方法について鋭意検討した結果、本発明に到った。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造に際して、Zn-Ni系合金めっき浴中にSbを0.5～5ppm含有させて、電流密度10～150A/dm²で鋼板に電気めっきを行なうことを特徴とする加工性に優れたZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法である。

【0006】

【作用】本発明の特徴は、Zn-Ni系合金めっき浴に極微量のSb（アンチモン）を含有させて電気めっきを行なう点である。Zn-Ni系合金めっき鋼板の耐食性はNi含有率に支配され、 γ -Zn-Ni相が形成され、 α -Ni相が形成されない範囲、すなわちNi含有率5～20%で高耐食性を発揮し、10～15%の γ 单相領域においては特に優れた耐食性を発揮する。 γ 相のめっき結晶は緻密で粗度が小さいので、プレス加工時に潤滑油を十分に保持できず、これが厳しいプレス加工性の阻害要因になっている。ところが、Zn-Ni系合金めっき浴の中にSbを極微量添加し、適当な条件で電解することにより、短径が1～3 μ 、長径が2～5 μ の米粒状のめっき結晶が得られる。

【0007】かかる米粒状結晶のめっき結晶でなるZn-Ni系合金めっきは、プレス加工時の潤滑油保持性が良好であるため、緻密で低粗度の従来のZn-Ni系合金めっきに比較してプレス加工性が格段に優れる。例えば、絞り加工時に要する荷重を1～3割低減させることができる。結晶形態の変化に伴ない耐食性の劣化が懸念されるところであるが、Ni含有率を耐食性良好域に制御しておけば耐食性劣化については、無視しうるレベルである。Sbの添加量は、0.5～5ppmが適当であり、0.5ppm未満では結晶形態への影響が顕著でなく、5ppmを超えると耐食性劣化が無視できなくなるので、好ましくない。より好ましいSbの添加量範囲は、1～3ppmである。

【0008】Sbを添加しためっき浴から、上記のZn-Ni系合金めっきを得るためには、さらに電流密度10～150A/dm²とする必要がある。Sbは電解時に陰極である鋼板面に吸着してZn-Niの電析に影響を及ぼすものと推定されるが、極微量であるため、高電流密度では拡散律速となり、Zn-Niの電析に追従できなくなり、したがって結晶形態への作用が低下する。このような理由から、電流密度の上限は150A/dm²とする。また生産効率の面から、10A/dm²以下の低電

3

流密度は好ましくない。

【0009】本発明で対象とするZn-Ni系合金めっきとは、主としてNiを含有するZnめっきであり、具体的にはZn-Ni、あるいはZn-Ni-Co、Zn-Ni-Fe、Zn-Ni-Cr、Zn-Ni-Fe-CrなどZn-Niに他の金属成分を含有するものを指す。Ni含有率は5~20重量%が好ましい。5重量%未満では耐食性が不足し、20重量%を超えると加工性が劣化するので好ましくない。より好ましい範囲は10~15重量%である。Ni以外の金属成分は、総量で5重量%未満が好ましく、5重量%以上ではNiの効果が減殺されるので好ましくない。付着量については10~50g/m²が好ましい。

【0010】めっき浴に関して、金属イオン濃度、pH、浴温などについては特に制約はなく、例えばZn²⁺、Ni²⁺イオンを全濃度で0.5~2.5mol/l、pH0.5~6、浴温40~70℃の硫酸酸性浴、もしくは塩化物浴を用いることができるが、不溶性電極を用いることができる硫酸酸性浴の使用が有利である。めっき浴中には、必要に応じてFe²⁺、Co²⁺、Cr³⁺イオンなどを少量含有させてもよく、電導度を高めるために、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺イオンなどの無関係塩を添加してもよい。液流速については、Sbの効果を鋼板上に均一に発揮させるために、10~200m/minとすることが好ましい。

【0011】

【実施例】板厚0.8mmの冷延鋼板（深絞り用低炭素鋼板）を、アルカリ脱脂し、5%硫酸水溶液で酸洗した後、種々のめっき条件で付着量30g/m²のZn-Ni系合金めっきを行なった。めっき浴としては硫酸酸性浴を用い、Sbは酸化アンチモン（Sb₂O₃）として添加した。こうして得られたZn-Ni系合金めっき鋼板のめっき組成を調べ、プレス加工性と耐食性を評価した。これらをまとめて表1に示した。プレス加工性と耐

4

食性の評価方法を以下に示す。

（1）プレス加工性

円筒深絞り試験（絞り比2.0、しわ押さえ0.5ton、絞り速度25mm/分）を行なったときの最大ポンチ荷重で評価した。潤滑油としては出光興産（株）製Z-3を用い、これをZn-Ni系合金めっき鋼板の表面に1g/m²塗布した。

最大ポンチ荷重4ton 未満 :◎

4~4.5ton :○

10 4.5ton 超 :×

（2）耐食性

めっきのまま塩水噴霧試験（JIS Z2371）を336時間行なった時の赤錆発生面積で評価した。

赤錆発生面積1%未満 :◎

1~5% :○

5%超 :×

表1において、本発明例1~5は比較例1, 2, 3と対比される。本発明例1~5は、めっき浴中にSbが添加されていない比較例1に比べて、プレス加工性が良好であり、耐食性も同等である。

【0012】しかし、比較例2のようにめっき浴中のSbが多すぎると、耐食性は低下する。また、比較例3のように、めっき浴中に適量のSbが添加されていても電流密度が高すぎると、プレス加工性に効果がない。本発明例6~8は比較例4と、本発明例9~11は比較例5とそれぞれ対比され、本発明例は、めっき浴中にSbが添加されていない比較例に比べてプレス加工性が良好であり、耐食性も同等である。少量のCo, Fe, Crを含む本発明例15~17と他の本発明例も、Sb添加によるプレス加工性の向上効果は明らかであり、耐食性の低下も認められない。

【0013】

【表1】

表1-1

区分	No.	め っ き 浴 組 成					pH	浴 温 (℃)
		Zn ²⁺ (g/l)	Ni ²⁺ (g/l)	Sb (ppm)	その他 (g/l)			
本 発 明 例 比 較 例	1	35	45	2		Na ⁺ 32	2	60
	2	35	45	1		Na ⁺ 32	1	60
	3	35	45	5		Na ⁺ 32	1.5	60
	4	35	45	3		Na ⁺ 32	3	60
	5	35	45	0.5		Na ⁺ 32	1.8	60
	6	30	30	3		NH ₄ ⁺ 14	2	60
	7	30	30	0.5		NH ₄ ⁺ 14	1.8	60
	8	30	30	1		NH ₄ ⁺ 14	1.5	60
	9	40	55	0.5		K ⁺ 22	2	50
	10	40	55	2		K ⁺ 22	1.8	50
	11	40	55	1		K ⁺ 22	1.5	50
	12	45	60	2		Mg ²⁺ 10	2	50
	13	20	15	1		Mg ²⁺ 10	1.8	50
	14	60	80	1		Mg ²⁺ 10	1.5	50
	15	35	45	2	Co ²⁺ 10	Na ⁺ 16	2	60
	16	35	45	2	Fe ²⁺ 10	Na ⁺ 16	1.8	60
	17	35	45	2	Cr ³⁺ 5	Na ⁺ 16	1.5	60
1	35	40	-		Na ⁺ 32	2	60	
2	35	40	7		Na ⁺ 32	1.5	60	
3	35	40	1		Na ⁺ 32	1	60	
4	30	25	-		NH ₄ ⁺ 14	2	50	
5	40	50	-		K ⁺ 22	2	50	

[0014]

[表2]

表1-2

区分	No	電流速 (N/dm ²)	液流速 (m/min)	めっき組成		プレス 加工性	耐食性
				Ni (重量%)	その他 (重量%)		
本 発 明 例	1	70	90	12		◎	◎
	2	150	90	11		○	◎
	3	50	90	10		◎	○
	4	10	90	13		◎	◎
	5	30	90	10		○	◎
	6	30	60	9		◎	○
	7	70	60	8		○	○
	8	100	60	9		◎	◎
	9	30	30	13		○	◎
	10	70	30	11		◎	◎
	11	100	30	12		◎	◎
	12	30	120	13		◎	◎
	13	70	120	10		◎	◎
	14	100	120	15		○	○
	15	30	90	12	Co 0.5	◎	◎
比 較 例	16	70	90	11	Fe 1	◎	◎
	17	100	90	12	Cr 0.1	◎	◎
	1	70	90	12		×	◎
	2	50	90	10		◎	×
	3	200	90	11		×	◎
例	4	30	60	9		×	◎
	5	30	30	13		×	◎

【0015】

【発明の効果】本発明のZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法によれば、Zn-Ni系合金めっき本来の高耐食性を維持しつつ、プレス加工性を向上させること

が可能であり、高度のプレス加工性を要求される自動車、家電用途に好適なZn-Ni系合金電気めっき鋼板を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年5月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【表2】

表1-2

区分	No	電流速度 (A/dm ²)	液流速 (m/min)	めっき組成		プレス 加工性	耐食性
				Ni (重量%)	その他 (重量%)		
本 発 明 例	1	70	90	12		◎	◎
	2	150	90	11		○	◎
	3	50	90	10		◎	○
	4	10	90	13		◎	◎
	5	30	90	10		○	◎
	6	30	60	9		◎	○
	7	70	60	8		○	○
	8	100	60	9		◎	◎
	9	30	30	13		○	◎
	10	70	30	11		◎	◎
	11	100	30	12		◎	◎
	12	30	120	13		◎	◎
	13	70	120	10		◎	◎
	14	100	120	15		○	○
	15	30	90	12	Co 0.5	◎	◎
	16	70	90	11	Fe 1	◎	◎
	17	100	90	12	Cr 0.1	◎	◎
比 較 例	1	70	90	12		×	◎
	2	50	90	10		◎	×
	3	200	90	11		×	◎
	4	30	60	9		×	◎
	5	30	30	13		×	◎